

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①2 Offenlegungsschrift
①1 DE 3530967 A1

②1 Aktenzeichen: P 35 30 967.9
②2 Anmeldetag: 30. 8. 85
④3 Offenlegungstag: 5. 3. 87

⑤1 Int. Cl. 4:
C 07 C 125/073
C 08 G 18/58
C 14 C 9/00
D 08 M 13/38
D 06 M 15/576

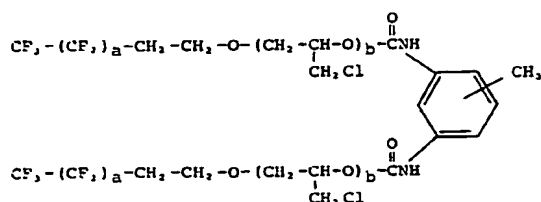
DE 3530967 A1

⑦1 Anmelder:
Hoechst AG, 6230 Frankfurt, DE

⑦2 Erfinder:
Bathelt, Heinrich, Dr., 8262 Altötting, DE; Ehrl,
Winfried, Dr., 8265 Neuötting, DE; Wehowsky,
Frank, Dr., 8269 Burgkirchen, DE; Kleber, Rolf, Dr.,
6078 Neu-Isenburg, DE; Hintermeier, Karl, Dr., 6000
Frankfurt, DE; Müller, Manfred, 6460 Gellenhausen,
DE; Jaeckel, Lothar, 6093 Flörsheim, DE

⑤4 Perfluoralkyl- und Epichlorhydrin-Gruppen enthaltende Urethane, diese Urethane enthaltende wäßrige Dispersionen und ihre Verwendung

Die neuen Urethane entsprechen der nachstehenden Formel:



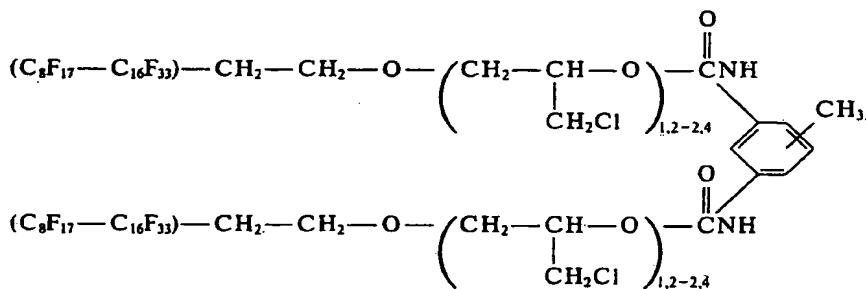
In der a eine Zahl von 5 bis 17 und b eine Zahl von 1 bis 7 bedeuten. Diese Urethane werden hergestellt durch Umsetzung der entsprechenden Perfluoralkylethanol-Epichlorhydrin-Addukte mit Toluylendiisocyanaten. Die neuen wäßrigen Dispersionen bestehen im wesentlichen aus den neuen Urethanen, kationischen oder betainischen und nicht-ionischen Emulgatoren, wasserunlöslichen Carbonsäure- und/oder Dicarbonsäureestern und Alkandiolen oder Polyalkandiolen, die ein- oder beidseitig verethert sein können, in Wasser.

Die neuen Urethane und die neuen wäßrigen Dispersionen werden zur Oleophob- und Hydrophob-Ausrüstung von Textilien, Leder und unlackiertem Holz, beispielsweise unlackierten Möbeln, verwendet.

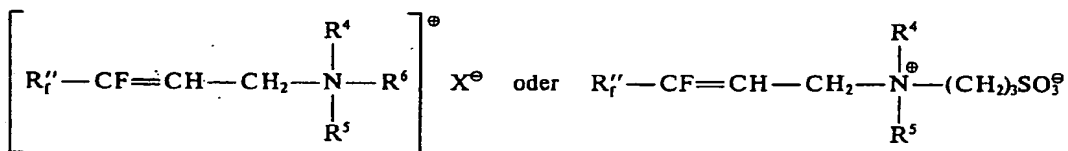
DE 3530967 A1

$$\begin{array}{c} \text{CF}_3-(\text{CF}_2)_a-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\left(\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2\text{Cl}}{\text{CH}}-\text{O}\right)_b-\text{C}(=\text{O})\text{NH} \\ \text{CF}_3-(\text{CF}_2)_a-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\left(\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2\text{Cl}}{\text{CH}}-\text{O}\right)_b-\text{C}(=\text{O})\text{NH} \end{array}$$

3. Urethane nach Anspruch 1, entsprechend der nachstehenden Formel



die Komponente A) eine Verbindung gemäß Anspruch 2 ist;
die Komponente B) ein Emulgator der nachstehenden Formeln ist.



die Komponente E) Monoethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Pentaethy-

lenglykol, ein entsprechendes Propylenglykol oder ein (C₁—C₄) Monoalkyl- oder Diäther dieser Ethylen- und Propylenglykole.

6. Wäßrige Dispersionen nach Anspruch 4, wobei

die Komponente A) eine Verbindung gemäß Anspruch 3 ist;

Die Komponente B) ein Emulgator der im Anspruch 5 angegebenen Formeln ist, wobei Rⁿ, und X die im Anspruch 5 genannte Bedeutung haben und R₄, R₅ und R₆ CH₃, C₂H₅, C₃H₇ oder CH₂CH₂OH ist, mit der Maßgabe, daß der Substituent CH₂CH₂OH nur einmal vorhanden ist;

die Komponente C) Polyoxethylensorbitanmonooleat mit 10 bis 30 Ethylenoxid-Einheiten ist;

die Komponente D) ein Gemisch aus Butylacetat und Adipinsäuredibutylester im Gewichtsverhältnis von 1:2 ist; und

die Komponente E) Diethylenglykoldimethylether oder Dipropylenglykomonomethylether ist.

7. Wäßrige Dispersionen nach den Ansprüchen 4 bis 6, wobei die Komponenten A) bis E) in der nachstehend angegebenen Menge vorhanden sind:

A) 10 bis 25 Gew.-%

B) 3 bis 7 Gew.-%

C) 5 bis 14 Gew.-%

D) 80 bis 110 Gew.-%

E) 20 bis 40 Gew.-%.

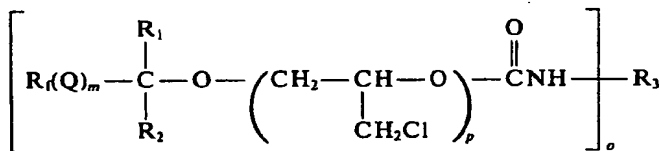
8. Verwendung der Verbindungen nach den Ansprüchen 1 bis 3 zur Oleophob- und Hydrophob-Ausrüstung von Textilien, Leder und unlackierten Möbeln.

9. Verwendung der wäßrigen Dispersionen nach den Ansprüchen 4 bis 7 zur Oleophob- und Hydrophob-Ausrüstung von Textilien, Leder und unlackierten Möbeln.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft neue Perfluoralkyl- und Epichlorhydrin-Gruppen enthaltende Urethane, diese neuen Urethane enthaltenden wäßrigen Dispersionen und die Verwendung dieser Urethane und Dispersionen.

In den US-Patentschriften 42 64 484, 43 40 749 und 44 68 527 sind Perfluoralkyl- und Epichlorhydrin-Gruppen enthaltende Urethane der nachstehenden Formel beschrieben (vgl. die Formeln I, V und VIII der genannten Patentschriften).



worin bedeuten

R_f einen fluoraliphatischen Rest,

Q eine zweiwertige Gruppe, die frei von Epoxy-reaktionsfähigen und Isocyanat-reaktionsfähigen Gruppen ist, beispielsweise eine —CO—, —CONR—, —SO₂NR—, —SO₂—, —C₆H₂—, —C₆H₄—, —C₆H₃Cl— oder —OC₂H₄—Gruppe oder deren Kombinationen, wobei R ein Wasserstoffatom oder ein Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und

n 1 bis 20 ist,

m 0 oder 1,

R₁ ein Wasserstoffatom oder einen niederen Alkylrest,

R₂ ein Wasserstoffatom, einen niederen Alkylrest oder einen Arylrest mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, oder R₁ und R₂ miteinander unter Bildung einer aromatischen oder cycloaliphatischen Struktur verbunden sind,

p eine Zahl mit einem kleinen Wert, beispielsweise 1 bis 5,

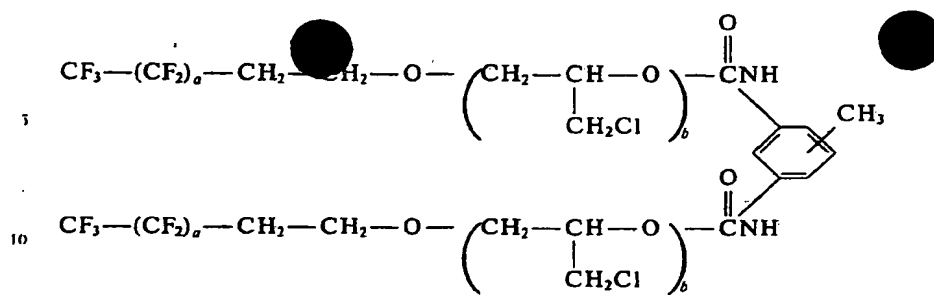
o eine Zahl, die gleich der Zahl der Isocyanatgruppen im Isocyanat ist, beispielsweise 2 bis 5, und

R₃ den Isocyanat-freien Rest eines organischen Polyisocyanates, wie 2,4-Tolylendiisocyanat.

Diese Urethane werden als Mittel zur Behandlung von Textilien empfohlen.

Es wurde nun gefunden, daß Urethane der oben angegebenen Formel dann besonders vorteilhafte Eigenschaften im Hinblick auf die Behandlung von Textilien aufweisen, wenn R_f, Q, m, R₁, R₂, p, o und R₃ spezielle Bedeutungen bzw. Zahlenwerte annehmen, wenn nämlich R_f ein ausgewählter fluoraliphatischer Rest, und zwar ein geradkettiger Perfluoralkyl-Rest ist, Q —CH₂—, m 1, R₁ und R₂ H, p 1 bis 7, vorzugsweise 1 bis 3, o 2 und R₃ der 2,4- oder 2,6-Tolylendiisocyanat-Rest ist.

Gegenstand der Erfindung sind daher Verbindungen der nachstehenden Formel I,



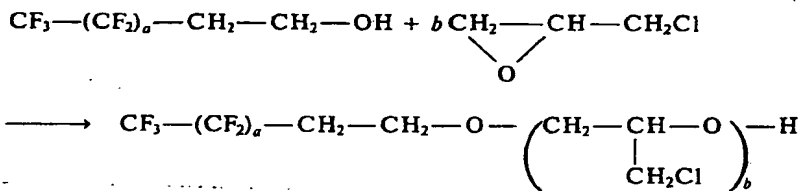
in der a eine Zahl von 5 bis 17, vorzugsweise 7 bis 15, und b eine Zahl von 1 bis 7, vorzugsweise 1 bis 3, bedeuten.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Urethane, das sind Bis-[perfluoralkylethoxy-(chloromethylethoxy)-carbonylamino]-toluole, erfolgt bevorzugt in der Weise, daß zunächst das Perfluoralkylethanol-Epichlorhydrin-Addukt hergestellt wird, und dieses Addukt mit Toluylendiisocyanat umgesetzt wird.

Zur Herstellung des Perfluoralkylethanol-Epichlorhydrin-Adduktes wird vorzugsweise so vorgegangen, daß man ein Perfluoralkylethanol der nachstehenden Formel II



worin a die obengenannte Bedeutung hat, oder ein Gemisch von solchen Perfluoralkylethanol mit Epichlorhydrin in Gegenwart von Lewis-Säuren als Katalysator bei einer Temperatur von 50 bis 150°C, vorzugsweise 70 bis 90°C umsetzt. Die nachstehenden Reaktionsgleichungen, in denen a und b die obengenannte Bedeutung haben, sollen dies veranschaulichen:



Bei dem Perfluoralkylethanol handelt es sich in der Regel um preisgünstige, im Handel erhältliche Gemische, in denen der Mittelwert von a vorzugsweise 8 bis 12 beträgt. Die Art der Lewis-Säure ist nicht kritisch. Bevorzugt sind BF_3 , Bortrifluorid-diethyletherat, SnCl_4 , SbCl_5 , TiCl_4 , FeCl_3 , PF_5 und/oder Dibutylzinn-dilaurat, wobei Bortrifluorid-diethyletherat besonders bevorzugt ist. Die Menge an Katalysator beträgt im allgemeinen 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf Perfluoralkylethanol. Die Umsetzung wird vorzugsweise unter Rühren und bei dem sich einstellenden Druck durchgeführt, wobei das flüssige Epichlorhydrin (Siedepunkt bei Normalbedingungen 116°C) zum vorgelegten Alkohol dazugegeben wird. Die Umsetzungsdauer liegt im Bereich von etwa 0,5 bis 7 Stunden. Es kann zweckmäßig sein ein Lösungsmittel einzusetzen. Bevorzugte Lösungsmittel sind halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Tetrachlorkohlenstoff, Trichlorethylen, 1,2-Dichlorethan, Trichlorethan, Pentafluormonochlorethan und Trifluordichlorethan; Ketone wie Methyl-ethylketon und Cyclohexanon; Ether wie Diisopropylether und Tetrahydrofuran; Dimethylformamid und N-Methylpyrrolidon.

Die in Rede stehende Umsetzung läuft quantitativ ab. Im erhaltenen Reaktionsprodukt wird das gegebenenfalls verwendete Lösungsmittel abdestilliert, wobei auch gegebenenfalls vorhandene flüchtige Anteile wie nicht-umgesetztes Epichlorhydrin entfernt werden. Aus Zweckmäßigkeitsgründen kann man die Destillation auch unter Vakuum (Wasserstrahlvakuum) durchführen. Die als Katalysator eingesetzte Lewis-Säure, die bei der nachfolgenden Umsetzung mit Toluylendiisocyanat an sich nicht stört, kann mit Hilfe von alkalischen Mitteln, vorzugsweise mit Hilfe einer wäßrigen Natriumbicarbonat-Lösung oder einem Amin wie Triethylamin, ausgewaschen bzw. neutralisiert werden.

Zur Umsetzung des Perfluoralkylethanol-Epichlorhydrin-Adduktes mit Toluylendiisocyanat wird vorzugsweise so vorgegangen, daß man die Adduktverbindung vorlegt (durch Erhitzen schmilzt), bei einer Temperatur von 50 bis 150°C, vorzugsweise 70 bis 120°C, das Toluylendiisocyanat zugibt und bei der genannten Temperatur nachreagieren läßt. Auch diese Umsetzung wird vorzugsweise unter Rühren und bei dem sich einstellenden Druck durchgeführt. Die Umsetzungsdauer liegt im Bereich von 1 bis 15 Stunden. Sofern es zweckmäßig ist, können auch hier die obengenannten Lösungsmittel eingesetzt werden. Als Toluylendiisocyanat kommen das 2,4- und/oder das 2,6-Toluylendiisocyanat in Betracht, vorzugsweise in Form eines Handelsproduktes, das etwa 80 Gew.-% 2,4-Toluylendiisocyanat und etwa 20 Gew.-% 2,6-Toluylendiisocyanat enthält. Die Umsetzung des Perfluoralkylethanol-Epichlorhydrin-Adduktes mit Toluylendiisocyanat verläuft quantitativ und liefert die erfindungsgemäßen Urethane als feste (wachsartige) Produkte mit der gewünschten Reinheit.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen stellen überraschend gute Textilbehandlungsmittel dar. Sie verleihen den Textilien vor allem eine hervorragende Hydrophobie und Oleophobie. Sie weisen ferner in einem unerwartet hohen Ausmaß die Eigenschaft auf, den starken Beanspruchungen, denen die ausgerüsteten Textilien ausge-

setzt werden, beispielsweise beim Verstrecken, Texturieren und insbesondere beim Färben und Waschen, ohne irgendeinen Verlust an Wirkstoffstandzuhalten. Das Textilmaterial kann natürlichen oder synthetischer Natur sein. Es besteht vorzugsweise aus Polyamid, Polyester und/oder Polyacrylnitril, bei Polyamid besonders bevorzugt ist. Das Textilmaterial kann in beliebiger Form vorliegen, so zum Beispiel als Faden, Faser, Garn, Flocke, Gewebe, Gestrick, Gewirk, Teppich oder Vlies. Die Auftragsmenge an erfindungsgemäßer Verbindung wird so gewählt, daß auf dem Textilmaterial 0,02 bis 1 Gew.-% Fluor, vorzugsweise 0,04 bis 0,4 Gew.-% Fluor, vorhanden sind, berechnet aus der Menge an Fluor in der erfindungsgemäßen Verbindung; Gewichtsprozentage bezogen auf das behandelte Textilmaterial.

Es wurde gefunden, daß die genannten Wirkungen der neuen Perfluoralkyl- und Epichlorhydrin-Gruppen enthaltenden Urethane der obengenannten Formel I vor allem dann erreicht werden, wenn sie in Form einer bestimmten wäßrigen Dispersion eingesetzt werden. Die erfindungsgemäßen wäßrigen Dispersionen bestehen im wesentlichen aus

A) 5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-%, Gewichtsprozentage bezogen auf die wäßrige Dispersion, von mindestens einer Verbindung der Formel I als Wirkstoff,

B) 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-%, Gewichtsprozentage bezogen auf die Menge an Wirkstoff, von mindestens einem kationischen oder betainischen Emulgator, der mindestens einen Perfluoralkyl-Rest enthält,

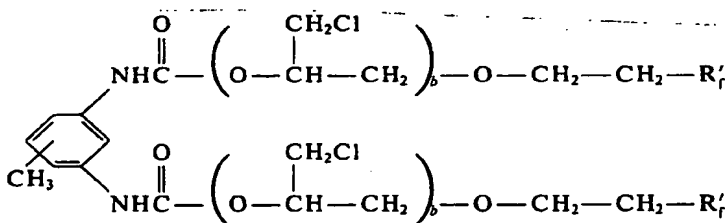
C) 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 14 Gewichtsprozent, Gewichtsprozentage bezogen auf die Menge an Wirkstoff, von mindestens einem nicht-ionischen Emulgator,

D) 50 bis 120 Gew.-%, vorzugsweise 80 bis 110 Gew.-%, Gewichtsprozentage bezogen auf die Menge an Wirkstoff, von mindestens einem wasserunlöslichen Carbonsäure- oder Dicarbonsäureester mit 5 bis 16 C-Atomen, vorzugsweise 6 bis 14 C-Atomen, der bei 20°C flüssig ist und bei Normaldruck einen Siedepunkt von mindestens 100°C hat,

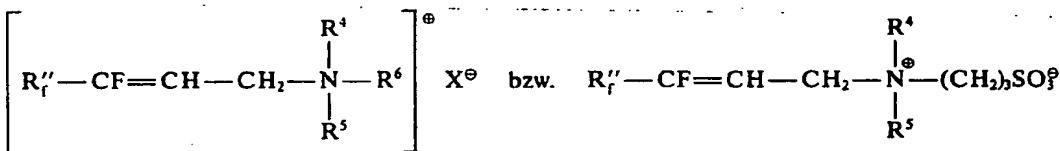
E) 15 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-%, Gewichtsprozentage bezogen auf die Menge an Wirkstoff, von mindestens einem wasserlöslichen Alkandiol oder Polyalkandiol mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei das Alkandiol und das Polyalkandiol mit 1 oder 2 Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen verethert sein können, und

F) soviel Wasser oder von einer Wasser-in-Öl-Emulsion mit mindestens 50 Gew.-% Wasser, bezogen auf die Emulsion, daß 100 Gew.-% wäßrige Dispersion vorliegen.

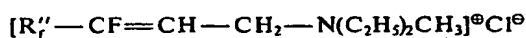
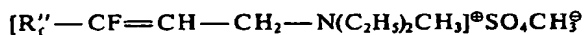
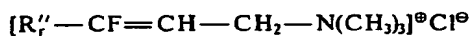
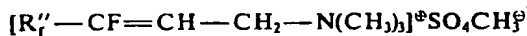
Als Komponente A) werden vorzugsweise solche Verbindungen der Formel I eingesetzt, die sich ergeben, wenn a eine Zahl von 7 bis 15 und b eine Zahl von 1 bis 3 ist. Die nachstehenden Verbindungen, in denen der Perfluoralkyl-Rest R'_1 [der dem Rest $CF_3-(CF_2)_a$ der Formel I entspricht] C_6F_{17} bis $C_{16}F_{33}$ ist, und zwar in Form der Einzelverbindung oder in Form der technischen Gemische, und b 1,2 bis 2,4 sind besonders bevorzugt

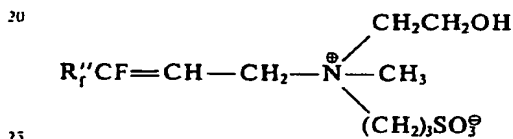
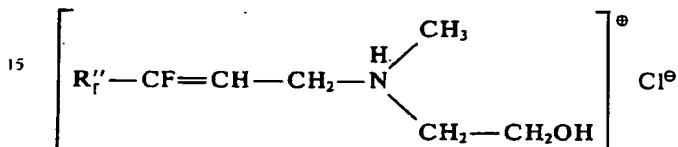
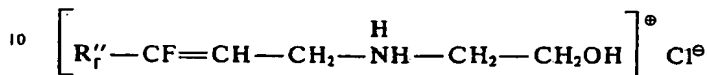
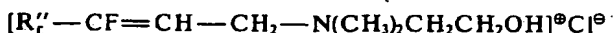
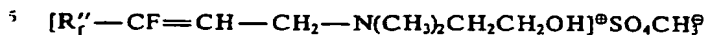


Als Komponente B) werden vorzugsweise kationische und betainische Emulgatoren der Formel



eingesetzt, in der R''_1 ein Perfluoralkylrest mit 5 bis 13 C-Atomen ist, der eine endständige CF_2H -Gruppe enthalten kann, vorzugsweise C_5F_{11} , C_7F_{15} , C_9F_{19} , $C_{11}F_{23}$ und $C_{13}F_{27}$; R^4 , R^5 und R^6 , die gleich oder verschieden sein können, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ist, die mit Hydroxyl substituiert sein kann, und X ein einwertiges Anion ist, vorzugsweise Chlorid, Bromid, Sulfat oder Alkylsulfat mit 1 bis 2 C-Atomen. Die nachstehend angeführten Verbindungen, in denen R''_1 C_5F_{11} , C_7F_{15} , C_9F_{19} , $C_{11}F_{23}$ oder $C_{13}F_{27}$ ist, stellen besonders bevorzugte kationische Emulgatoren dar:





Diese Emulgatoren können als solche oder in einem Lösungsmittel gelöst eingesetzt werden; als Lösungsmittel werden vorzugsweise niedere Alkanole wie Methanol, Ethanol, Propanol und/oder Isopropanol, gegebenenfalls gemeinsam mit Wasser, verwendet. Die kationischen Emulgatoren sind bevorzugt. Als Komponente C) werden vorzugsweise nicht-ionische Emulgatoren vom Typ Polyoxethylensorbitanmonooleat oder Polyoxethylensorbitanmonostearat mit 10 bis 30 Ethylenoxid-Einheiten eingesetzt. Besonders bevorzugt sind Polyoxethylensorbitanmonooleate mit 10 bis 30 Ethylenoxid-Einheiten, beispielsweise Polyoxethylensorbitanmonooleat mit 20 Ethylenoxid-Einheiten, das unter dem Handelsnamen Tween 80 bekannt ist.

Als Komponente D) werden vorzugsweise Essigsäurebutylester, Propionsäureamylester, Buttersäuremethyl- ester, Glykol-bisacetat, Propandiol-bisacetat, Bernsteinsäurediethylester, Adipinsäure-dimethylester, Adipinsäure-dibutylester, einzeln oder in Mischung untereinander, eingesetzt. Besonders bevorzugt ist ein Gemisch aus einem Monocarbonsäureester, vorzugsweise Butylacetat, und einem Dicarbonsäureester, vorzugsweise Adipinsäuredibutylester; das Verhältnis von Monocarbonsäureester zu Dicarbonsäureester beträgt 1:1 bis 1:5, vorzugsweise 1:2.

Als Komponente E) werden vorzugsweise Monoethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Pentaethylenglykol, die entsprechenden Propylenglykole, die (C₁ - C₄) Monoalkyl- oder Dialkylether dieser Ethylen- und Propylenglykole eingesetzt, wobei Diethylenglykoldimethylether und Dipropylenglykolmonomethylether besonders bevorzugt sind.

Die Verbindungen entsprechend den Komponenten B) bis E) sind im Handel erhältlich. Sie können auch in Form ihrer technischen Gemische eingesetzt werden, die in der Regel mehrere Verbindungen der genannten Art enthalten (Homologengemische). Die erfindungsgemäßen wäßrigen Dispersionen können neben den Komponenten A) bis F) auch noch weitere zweckmäßige Komponenten enthalten. So kann die Dispersion ein in Wasser unlösliches oder schwer lösliches, aliphatisches Keton mit einem Siedepunkt von über 100° C enthalten; Beispiele dafür sind aliphatische Ketone mit 5 bis 8 C-Atomen wie Diethylketon, Methylpropylketon, Methylisobutylketon und ähnliche. Diese Ketone werden in einer Menge von vorzugsweise 5 bis 10 Gew.-%, Gewichtsprozent bezogen auf die wäßrige Dispersion, eingesetzt und können einen entsprechenden Teil der Komponente D) ersetzen.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen wäßrigen Dispersionen erfolgt durch Zusammenmischen der einzelnen Komponenten. Dabei wird vorzugsweise so vorgegangen, daß die Komponenten A), B), C), D) und E) in Wasser (Komponente F) unter Zufuhr einer relativ großen Energiemenge dispergiert werden. Die Mengenverhältnisse für die Komponenten werden dabei so gewählt, daß nach der Dispergierung die angegebene Zusammensetzung für die Dispersion erreicht wird. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, daß die Komponente A) (das ist die erfindungsgemäße Verbindung, der Wirkstoff) zumindest in einem Teil der zur Anwendung kommenden Menge an Komponente D) und E) vordispergiert und in dieser Form eingesetzt wird. Es hat sich ferner als vorteilhaft erwiesen, die Herstellung der wäßrigen Dispersion in zwei Teilschritte aufzuteilen und zuerst eine Vordispergierung und anschließend eine Feindispergierung vorzunehmen. Die Vordispergierung wird zweckmäßigerweise durch Anwendung hoher Scherkräfte vorgenommen, wie sie bei Verwendung eines schnell laufenden Rührers, beispielsweise eines Rührers (Dispergiermaschine) vom Typ Ultraturrax vorliegen, und die dabei erhaltene Vordispersion (Rohdispersion) wird anschließend zweckmäßigerweise einer Ultraschallbehandlung oder einer Behandlung in einem Hochdruckhomogenisator unterzogen. Nach Beendigung dieser Behandlung liegt die Teilchengröße in der Dispersion zu über 80%, vorzugsweise zu über 95%, bei oder unter 1 µm (Feindispersion).

Gegenstand der Erfindung ist schließlich die Verwendung der beschriebenen wäßrigen Dispersionen. Sie

werden erfindungsgemäß zur Behandlung von Textilien eingesetzt, denen sie eine hervorragende Hydrophob- und Oleophobaausrüstung verleihen. Die wäßrigen Dispersionen können in der Form eingesetzt werden, in der sie bei der Herstellung anfallen. Normalerweise wird man sie jedoch mit Wasser auf einen Feststoffgehalt von 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 5 Gew.-% (Gewichtsprozente bezogen auf die wäßrige Dispersion), einstellen und in dieser verdünnten Form einsetzen. Die erfindungsgemäßen wäßrigen Dispersionen erfüllen alle Forderungen der Praxis und zeigen insbesondere eine ausgezeichnete Langzeit-Stabilität bei Temperaturen von -20 bis $+40^{\circ}\text{C}$. Sie gefrieren zwar bei Minustemperaturen, die Dispersion bleibt aber nach dem Auftauen erhalten. Neben der hervorragenden Oleophobierung und Hydrophobierung wird eine generelle Schmutzabweisung und auch eine Leitfähigkeitsverbesserung erreicht. Die beschriebenen wäßrigen Dispersionen können sowohl allein für die Textilausrüstung eingesetzt werden, als auch in Kombination mit beispielsweise üblichen Spinnpräparationen oder anderen Ausrüstungsmitteln wie Antistatika, optischen Aufhellern, Textilharzen auf der Basis Glyoxal oder dessen Derivaten, Weichmachern und Dispersionen von Polyvinylalkohol und Ethylen-Vinylacetat-Polymeren. Bezüglich der Art und Form des zur Behandlung eingesetzten Textilmaterials gilt das Obengesagte. Das Textilmaterial kann also natürlicher oder synthetischer Natur sein. Die wäßrigen Dispersionen eignen sich besonders vorteilhaft bei einem Textilmaterial aus Polyamid, Polyester und/ oder Polyacrylnitril, insbesondere aus Polyamid. Das Textilmaterial kann in beliebiger Form vorliegen; in der Regel wird es sich um Fäden, Fasern, Gewebe oder Teppiche handeln.

Die Behandlung von Textilmaterial mit den erfindungsgemäßen wäßrigen Dispersionen wird nach üblichen Methoden durchgeführt, so zum Beispiel durch Sprühen, Tauchen, Pflatschen, Foulardieren und dergleichen. Die Auftragsmenge wird so gewählt, daß die Menge an Fluor des Wirkstoffs (erfindungsgemäße Verbindung) auf dem Textilmaterial 0,02 bis 1 Gew.-% beträgt, vorzugsweise 0,04 bis 0,4 Gew.-%, Gewichtsprozente bezogen auf das behandelte Textilmaterial. Nach dem Aufbringen auf das zu behandelnde Textilmaterial erfolgt eine Trocknung bei Temperaturen bis ca. 120°C , zum Beispiel bei 100 bis 120°C , und anschließend wird eine Wärmebehandlung bei Temperaturen von ca. 130 bis 190°C , vorzugsweise 140 bis 180°C , durchgeführt, die normalerweise etwa 4 Minuten bis etwa 30 Sekunden dauert (sofern Trocknung und Wärmebehandlung im Rahmen der Herstellung des Textilmaterials nicht ohnehin vorgenommen werden).

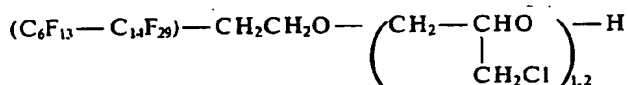
Die Erfindung wird nun an Beispielen noch näher erläutert.

Erfindungsgemäße Verbindungen

1. Herstellung der Perfluoralkylethanol-Epichlorhydrin-Addukte

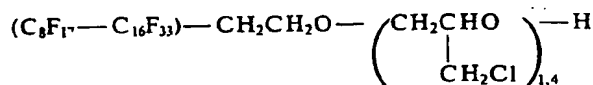
Beispiel 1

In einem 2-l-Kolben mit Rührer, Rückflußkühler, Thermometer, Tropftrichter und Heizbad wurden 1,5 kg (2,78 mol) von einem im Handel erhältlichen Perfluoralkylethanol-Gemisch (Perfluoralkyl = C_6F_{13} bis $\text{C}_{14}\text{F}_{29}$; OH-Zahl = 104), 450 ml 1,2,2-Trifluortrichlorethan ($\text{CFCl}_2-\text{CF}_2\text{Cl}$; $\text{Kp} = 48^{\circ}\text{C}$) als Lösungsmittel und 15 g Bortrifluoriddiethyletherat als Katalysator (das sind 1 Gew.-% Katalysator, bezogen auf Perfluoralkylethanol) vorgelegt. Zu dieser Lösung wurden bei 50°C (unter Kühlung) 309 g (3,34 mol) Epichlorhydrin zugegeben, worauf 2 h lang bei der Siedetemperatur des Lösungsmittels nachgerührt wurde. Nun wurde der Kolbeninhalt zur Entfernung des Katalysators mit 1 l einer 4-gew.-%igen wäßrigen Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen, anschließend zweimal mit Wasser nachgewaschen und zur Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum (Wasserstrahlvakuum) destilliert. Das erhaltene Perfluoralkylethanol-Epichlorhydrin-Addukt (1,77 kg; Ausbeute: 97,6 Gew.-% der Theorie) war ein festes (wachsartiges), gelb gefärbtes Produkt (OH-Zahl 85,9); seine Bruttozusammensetzung entspricht der Formel (Molverhältnis von Perfluoralkylethanol zu Epichlorhydrin = 1:1,2):



Beispiel 2

In einem 250-ml-Kolben mit Rührer, Rückflußkühler, Thermometer, Tropftrichter und Heizbad wurden 150 g (0,28 mol) im Handel erhältliches Perfluoralkylethanol-Gemisch (Perfluoralkyl = C_8F_{17} bis $\text{C}_{16}\text{F}_{33}$; OH-Zahl = 105,4), durch Erhitzen auf 70°C geschmolzen und mit 1,3 g Bortrifluoriddiethyletherat als Katalysator versetzt, worauf bei einer Temperatur von 70 bis 90°C 36,5 g (0,40 mol) Epichlorhydrin zudosiert wurden. Danach wurde 3 h lang bei 75°C nachreagiert. Der Kolbeninhalt wurde nun zur Neutralisierung nachreagiert. Der Kolbeninhalt wurde nun zur Neutralisation des Katalysators mit 0,9 g Triethylamin versetzt und anschließend zur Entfernung flüchtiger Anteile bei 75°C und 15 mbar andestilliert. Es wurde ein festes (wachsartiges), gelb gefärbtes Produkt (186,8 g; Ausbeute: 99,4 Gew.-% der Theorie; OH-Zahl = 79,7) erhalten. Seine Bruttozusammensetzung entspricht der Formel (Molverhältnis von Perfluoralkylethanol zu Epichlorhydrin = 1:1,4):



Beispiele 3 bis 6

Es wurde jeweils analog Beispiel 2 vorgegangen, wobei das Perfluoralkylethanol und das Epichlorhydrin in den nachstehend zusammengefaßten Molverhältnissen eingesetzt wurden. Die Zusammenfassung enthält auch die Ausbeute und die OH-Zahl der erhaltenen Perfluoralkylethanol-Epichlorhydrin-Addukte.

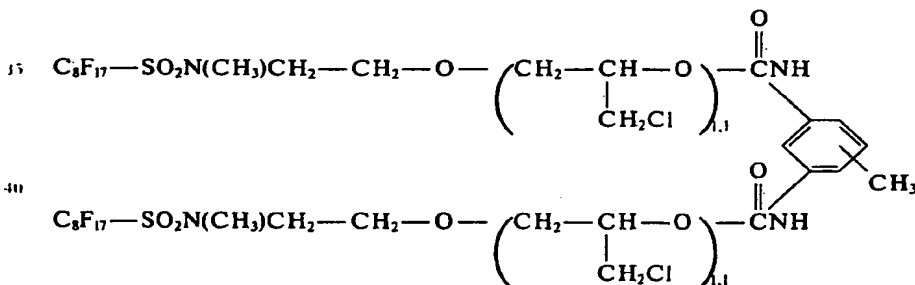
| | Molverhältnis von Perfluoralkylethanol zu Epichlorhydrin | Ausbeute (Gew.-%) | OH-Zahl |
|------------|---|----------------------|---------|
| Beispiel 3 | 1 : 1,6 | 99,0 | 78,1 |
| Beispiel 4 | 1 : 1,8 | 99,1 | 76,3 |
| Beispiel 5 | 1 : 2,0 | 98,7 | 75,4 |
| Beispiel 6 | 1 : 2,4 | 99,2 | 72,2 |

Die Bruttozusammensetzung der nach den Beispielen 3 bis 6 erhaltenen Verbindungen entspricht der Formel der Verbindung des Beispiels 2 mit der Ausnahme, daß anstelle des Index 1,4 die Indices 1,6, 1,8, 2,0 bzw. 2,4 stehen.

2. Herstellung der erfindungsgemäßen Diurethan-Verbindungen

Beispiel 7

In einem 1l-Kolben mit Rührer, Kühler mit Trockenrohr, Thermometer und Heizbad wurden 548,5 g (0,84 mol) Perfluoralkylethanol-Epichlorhydrin-Addukt vom Beispiel 1 bei 80°C geschmolzen vorgelegt. Dazu wurden 73,1 g (0,42 mol) Toluylendiisocyanat, und zwar ein Gemisch aus 80 Gew.-% 2,4-Toluylendiisocyanat und 20 Gew.-% 2,6-Toluylendiisocyanat (Handelsprodukt), zugetropft, worauf 5 h lang bei 110°C nachgerührt wurde. Die erhaltene Diurethanverbindung (614 g; Ausbeute: 98,8 Gew.-% der Theorie) stellte ein festes (wachstiges), gelb gefärbtes Produkt dar, mit einem Fluorgehalt von 51,4 Gew.-%. Seine Bruttozusammensetzung entspricht der Formel



Beispiele 8 bis 12

Es wurde jeweils analog Beispiel 7 vorgegangen, wobei die Perfluoralkylethanol-Epichlorhydrin-Addukte der Beispiele 2 bis 6 mit Toluylendiisocyanat im Molverhältnis von 2:1 umgesetzt wurden. Nachstehend sind die jeweilige Ausbeute und der Fluorgehalt der erhaltenen Verbindungen zusammengefaßt:

| | Perfluoralkylethanol-Epichlorhydrin-Addukt aus Beispiel | Ausbeute (Gew.-%) | Fluorgehalt (Gew.-%) |
|-------------|--|----------------------|-------------------------|
| Beispiel 8 | 2 | 97,3 | 50,3 |
| Beispiel 9 | 3 | 98,5 | 49,3 |
| Beispiel 10 | 4 | 99,1 | 48,1 |
| Beispiel 11 | 5 | 97,7 | 47,0 |
| Beispiel 12 | 6 | 99,6 | 46,0 |

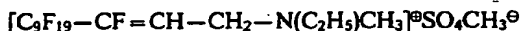
Die Bruttozusammensetzung der nach den Beispielen 8 bis 12 erhaltenen erfindungsgemäßen Verbindungen entspricht der Formel der Verbindung des Beispiels 7 mit der Ausnahme, daß anstelle des Restes $\text{C}_8\text{F}_{13}-\text{C}_{14}\text{F}_{29}$ der Rest $\text{C}_8\text{F}_{17}-\text{C}_{16}\text{F}_{33}$ steht und anstelle des Index 1,2 die Indices 1,4, 1,6, 1,8, 2,0 bzw. 2,4 stehen.

Erfindungsgemäße wäßrige Dispersionen

Beispiel 13

Es wurden 10 kg erfindungsgemäße wäßrige Dispersion durch Zusammenmischen der nachstehend angegebenen Komponenten A) bis F) bereitet:

A) 1,74 kg erfindungsgemäße Verbindung (Wirksubstanz) nach Beispiel 10,
B) 0,10 kg kationischer Emulgator (in 0,14 kg Isopropanol und 0,02 kg Wasser als Lösungsmittel) der nachstehenden Formel



C) 0,20 kg Polyoxethylensorbitanmonooleat mit 20 Oxethylen-Einheiten (Handelsprodukt Tween 80) als nicht-ionischem Emulgator,

D) 1,50 kg aus Adipinsäuredibutylester (1,0 kg) und Butylacetat (0,5 kg),

E) 0,50 kg Diethylenglykoldimethylether, und

F) 5,80 kg Wasser.

Die Summe aus A) bis F) plus Lösungsmittel für die Komponente B) ist 10,00 kg.

Bezieht man die Menge an Wirksubstanz und die Menge an Wasser auf die wäßrige Dispersion und die Menge der Komponenten B) bis E) jeweils auf die Wirksubstanz, so ergeben sich die nachstehend angeführten Gewichtsprozent für die Komponenten A) bis F):

A) 17,4 Gew.-%

B) 5,7 Gew.-%

C) 11,5 Gew.-%

D) 86,2 Gew.-%

E) 28,7 Gew.-%

F) 58,0 Gew.-%.

Die Bereitung der erfindungsgemäßen Dispersion wurde im einzelnen wie folgt durchgeführt:

In einem 20-l-Stutzen wurden 5,8 kg Wasser (Komponente F) und 0,25 kg einer 40 Gew.-%igen Lösung des kationischen Emulgators (Komponente B) in 90 gew.-%igem wäßrigem Isopropanol verrührt (damit wurden also 0,1 kg kationischer Emulgator und 0,16 kg Lösungsmittel aus 0,14 kg Propanol und 0,02 kg Wasser eingebracht). In diese Mischung mit Raumtemperatur wurde unter der starken Scherwirkung einer Dispergiermaschine vom Typ Ultraturrax eine 80°C heiße Lösung von 1,74 kg Wirksubstanz (Komponente A) in 0,2 kg Polyoxethylensorbitanmonooleat mit 20 Oxethylen-Einheiten (Komponente C), 1,0 kg Adipinsäuredibutylester und 0,5 kg Butylacetat (Komponente D) und 0,5 kg Diethylenglykoldimethylether (Komponente E) eingerührt, wobei die Temperatur in der Vorlage auf 35°C anstieg. Die grobe Dispersion wurde ca. 30 min mit dem Ultraturrax weiterbehandelt, wobei die Temperatur auf 40 bis 45°C anstieg. Hierbei entstand bereits eine äußerlich ansprechende Emulsion, die aber in dieser Form noch nicht lagerbeständig ist, sondern sich bald absetzen würde. Die erhaltene Rohdispersion wurde nun einer abschließenden Feindispersierung unterworfen, und zwar durch Beschallung mittels einer Ultraschallmaschine (z. B. vom Typ Sonifier der Fa. Branson), bis mindestens 90% der Teilchen eine mittlere Größe von 1 µm erreicht oder unterschritten hatten. Um den besten Wirkungsgrad der Ultraschallmaschine und eine optimale Beschallung zu erreichen, pumpt man am besten die Rohdispersion durch die auf 40°C temperierte Schallkammer (die Temperierung der Schallkammer wird mit Hilfe eines durch einen Thermostaten regulierten Wasserbades erreicht), bis die erforderliche Feinverteilung vorliegt, wozu gegebenenfalls noch ein zweiter und dritter Durchgang erforderlich ist; Durchlaufgeschwindigkeit 10 l/h.

Man erhält 10 kg einer sehr feinen milchig opaken Dispersion mit einem Gehalt an wirksamem Fluor von 8 Gew.-% (berechnet aus der Menge an Wirksubstanz in der Dispersion), die auch bei -20°C und +40°C noch einwandfrei lagerstabil ist.

Beispiel 14

Es wurde wie in Beispiel 13 vorgegangen, wobei als Komponente A) 1,51 kg erfindungsgemäße Verbindung (Wirksubstanz) nach Beispiel 7 eingesetzt wurden. Es wurde wie in Beispiel 13 auf 10 kg wäßrige Dispersion unter Anwendung einer entsprechenden Menge Wassers eingestellt. Es lag eine schöne, stabile Dispersion mit einem Gehalt an wirksamem Fluor von 8 Gew.-% vor. Die Dispersion bestand demnach aus A) 1,51 kg; B) 1,10 kg mit insgesamt 0,16 kg Lösungsmittel; C) 0,20 kg; D) 1,50 kg; E) 0,50 kg; und F) 6,03 kg.

Bezieht man die Menge an Wirksubstanz und die Menge an Wasser auf die wäßrige Dispersion und die Menge der Komponenten B) bis E) jeweils auf die Wirksubstanz, so ergeben sich die nachstehend angeführten Gewichtsprozent für die Komponenten A) bis F):

A) 15,1 Gew.-%

B) 6,6 Gew.-%

C) 13,2 Gew.-%

D) 100,0 Gew.-%

E) 33,1 Gew.-%

F) 60,3 Gew.-%.

Beispiel 15

Es wurde wie in Beispiel 13 vorgegangen, wobei als Komponente A) 1,76 kg erfindungsgemäße Verbindung (Wirksubstanz) nach Beispiel 11 eingesetzt wurden. Es wurde wie in Beispiel 13 auf 10 kg wäßrige Dispersion unter Anwendung einer entsprechenden Menge Wassers eingestellt. Es lag eine schöne, stabile Dispersion mit einem Gehalt an wirksamem Fluor von 8 Gew.-% vor. Aufgrund des geringen Unterschiedes zwischen 1,74 kg an Komponente A) in Beispiel 13 und den 1,74 kg in diesem Beispiel sind die Mengen der Komponenten A) bis F) in Gewichtsprozenten, bezogen auf Wirksubstanz bzw. auf die wäßrige Dispersion, nahezu gleich den entsprechenden Mengen in Beispiel 13.

Beispiel 16

Es wurde wie in Beispiel 13 vorgegangen, wobei als Komponente A) 1,77 kg erfindungsgemäße Verbindung (Wirksubstanz) nach Beispiel 12 eingesetzt wurden. Es wurden wie in Beispiel 13 10 kg einer schönen, stabilen wäßrigen Dispersion erhalten, die einen Gehalt an wirksamem Fluor von 8 Gew.-% hatte. Bezüglich der Mengen der Komponenten A) bis F) in Gewichtsprozenten, bezogen auf Wirksubstanz bzw. auf wäßrige Dispersion, gilt auch bei diesem Beispiel das am Schluß von Beispiel 15 Gesagte.

Anwendungsbeispiele

Beispiele 17 bis 20

Es wurden die erfindungsgemäßen Verbindungen der Beispiele 8 bis 11 getestet. Die Verbindungen wurden auf ein Gewebe aus Polyamid-6-Filamenten mit Hilfe eines Foulards und mit einer Flottenaufnahme von 30 bis 40 Gew.-% aufgebracht. Die Menge an erfindungsgemäßer Verbindung (Wirksubstanz) in der Flotte wurde jeweils so gewählt, daß jedesmal ca. 0,05 Gew.-% Auflage an Fluor (wirksamem Fluor) auf dem Gewebe nach der Kondensation vorlag (Gewichtsprozent bezogen auf das Gewicht des Gewebes). Die Flotte bestand aus ca. 1,2 g erfindungsgemäßer Verbindung in 250 ml Aceton (acetonische Flotte). Die Aceton-feuchten Gewebe wurden zunächst luftgetrocknet und dann 1 Minute lang bei 160°C kondensiert (fixiert).

An den so erhaltenen Geweben wurden die Ölabweisungswerte nach AATCC-Prüfnorm 118-1978 bestimmt, und zwar nach der Kondensation und nach 3 h Behandlung mit einer alkalischen Kochwäsche bestehend aus 1 l Wasser, 1 g Trinatriumphosphat und 2 g eines Fettsäurepolyglykolesters, der durch Oxethylierung von Butandiol-1,4 mit 15 mol Ethylenoxid und anschließender Veresterung des Oxethylates mit 1 mol Ölsäure erhalten worden ist. Ferner wurde die Fluor-Auflage (F-Auflage in Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Gewebes) nach der Kondensation und nach der alkalischen Kochwäsche bestimmt. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle zusammengefaßt:

| Verbindung von den Beispielen | Ölabweisung nach der Kondensation | Ölabweisung nach der Kochwäsche | F-Auflage nach der Kondensation (Gew.-%) | F-Auflage nach der Kochwäsche (Gew.-%) | F-Retention (Gew.-%) |
|-------------------------------------|---|---------------------------------------|--|--|-------------------------|
| 8 | 4-5 | 4 | 0,056 | 0,028 | 50 |
| 9 | 4-5 | 4 | 0,055 | 0,031 | 56 |
| 10 | 5 | 5 | 0,060 | 0,027 | 45 |
| 11 | 5 | 3-4 | 0,060 | 0,023 | 39 |

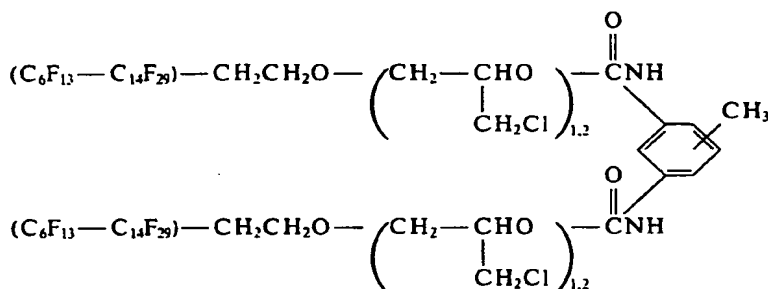
Beispiele 21 bis 24

Es wurden die erfindungsgemäßen wäßrigen Dispersionen der Beispiele 13 bis 16 getestet. Die Dispersionen wurden mit Wasser auf einen Feststoffgehalt von 2 bis 4 Gew.-% verdünnt. Die verdünnten Dispersionen (Flotten) wurden auf ein Gewebe aus Polyamid-6-Filamenten mit Hilfe eines Foulards und mit einer Flottenaufnahme von 30 bis 40 Gew.-% aufgebracht, so daß jedesmal ca. 0,05 Gew.-% Auflage an Fluor (wirksamem Fluor) auf dem Gewebe nach der Kondensation vorlag (Gewichtsprozent bezogen auf das Gewicht des Gewebes). Die Flotten-feuchten Gewebe wurden zunächst bei Temperaturen bis 120°C getrocknet und dann 3 Minuten lang bei 200°C kondensiert. An den so erhaltenen Geweben wurden die Ölabweisungswerte nach der AATCC-Prüfnorm 118-1978 bestimmt, und zwar nach Kondensation und nach 3 h Behandlung mit der obengenannten alkalischen Kochwäsche. Ferner wurde die Fluor-Auflage (F-Auflage in Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Gewebes) nach der Kondensation und nach der alkalischen Kochwäsche bestimmt. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle zusammengefaßt:

| Wäßrige Dispersion von den Beispielen | Ölab- weisung nach der Kondensation | Ölabweisung nach der Kochwäsche | F-Auflage nach der Kondensation (Gew.-%) | F-Auflage nach der Kochwäsche (Gew.-%) | F-Retention (Gew.-%) |
|---|--|---------------------------------------|--|--|-------------------------|
| 13 | 5 | 5 | 0,051 | 0,025 | 49 |
| 14 | 5 | 3 | 0,049 | 0,021 | 43 |
| 15 | 5 | 3 | 0,048 | 0,020 | 42 |
| 16 | 5 | 5 | 0,050 | 0,023 | 46 |

Vergleichsbeispiel

In den eingangs genannten US-Patentschriften werden solche Perfluoralkyl- und Epichlorhydrin-Gruppen enthaltende Urethane besonders empfohlen, die im Gegensatz zu den erfindungsgemäßen Urethanen eine $-\text{SO}_2\text{NR}$ -Gruppe enthalten (vgl. die Beispiele der US-Patentschriften). In diesem Vergleichsbeispiel wurde die nachstehende, im Beispiel 4 der US-Patentschriften beschriebene Verbindung getestet:



Es wurde wie in den Beispielen 17 bis 20 vorgegangen.

An dem nach der Behandlung mit der acetonischen Flotte und Kondensation bei 160°C erhaltenen Gewebe wurden, ebenso wie in den Beispielen 17 bis 20, die Ölabweisungswerte nach der Kondensation und nach 3 h Behandlung mit der alkalischen Kochwäsche bestimmt. Ferner wurde die Fluorauflage (F-Auflage in Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Gewebes) nach der Kondensation und nach der alkalischen Kochwäsche bestimmt. Die Ergebnisse sind nachstehend zusammengefaßt:

| Ölabweisung nach der Kondensation | Ölabweisung nach der Kochwäsche | F-Auflage nach der Kondensation (Gew.-%) | F-Auflage nach der Kochwäsche (Gew.-%) | F-Retention (Gew.-%) |
|---|---------------------------------------|--|--|-------------------------|
| 5 | 1 | 0,092 | 0,065 | 71 |

Wie die Ergebnisse zeigen, werden mit den erfindungsgemäßen Verbindungen wesentlich höhere Ölabweisungswerte nach der Kochwäsche erreicht, das heißt, die erfindungsgemäßen Verbindungen besitzen unter anderem auch die besonders wichtige Eigenschaft, den überaus starken Beanspruchungen bei der Kochwäsche standzuhalten. Die erfindungsgemäßen Verbindungen und wäßrigen Dispersionen sind auch geeignet zur Ausrüstung von Leder und unlackiertem Holz, beispielsweise unlackierten Möbeln, insbesondere im Hinblick auf Hydrophobierung, Oleophobierung und/oder Schmutzabweisung (anti-soil).

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.